

PAT-NO: JP02001052698A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001052698 A
TITLE: LITHIUM SECONDARY BATTERY
PUBN-DATE: February 23, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YOSHIMURA, SEIJI	N/A
OTA, TAEKO	N/A
FUJITANI, SHIN	N/A
NISHIGUCHI, NOBUHIRO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SANYO ELECTRIC CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11220597

APPL-DATE: August 4, 1999

INT-CL (IPC): H01M004/58, H01M004/02 , H01M004/40 ,
H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the charge-discharge cyclic characteristics of a lithium secondary battery equipped with a positive electrode using an active material containing manganese oxide, a negative electrode, and a non-aqueous electrolytic solution containing solute and solvent by suppressing reactions of the positive electrode active material with the nonaqueous electrolytic solution.

SOLUTION: This lithium secondary battery is equipped

with a positive electrode 1, a negative electrode 2, and a nonaqueous electrolytic solution containing solute and solvent, wherein the active material of the positive electrode 1 consists of a lithium-manganese composite oxide containing boron and phosphorus. The solute of the electrolytic solution is preferably at least one of lithium trifluoromethanesulfonate, lithium trifluoromethanesulfonate imide, lithium pentafluoroethanesulfonate imide, lithium trifluoromethanesulfonate methide, and lithium hexafluorophosphate.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-52698

(P2001-52698A)

(43)公開日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 4/58
4/02
4/40
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58
4/02
4/40
10/40

コード*(参考)

5 H 0 0 3
C 5 H 0 1 4
D 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全8頁)

(21)出願番号

特願平11-220597

(22)出願日

平成11年8月4日(1999.8.4)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 吉村 精司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 太田 妙子

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100087572

弁理士 松川 克明

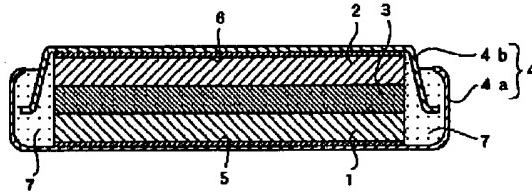
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 マンガン酸化物を含む正極活物質を用いた正極と、負極と、溶質と溶媒とを含む非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、正極活物質と非水電解液とが反応するのを抑制し、リチウム二次電池の充放電サイクル特性を向上させる。

【解決手段】 正極1と、負極2と、溶質と溶媒とを含む非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、上記の正極における正極活物質として、ホウ素とリンを含有するリチウム-マンガン複合酸化物を用いた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、溶質と溶媒とを含む非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、上記の正極における正極活物質に、ホウ素とリンとを含有するリチウムーマンガン複合酸化物を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 請求項1に記載したリチウム二次電池において、上記の非水電解液の溶質に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミド、リチウムベンタフルオロエタンスルホン酸イミド、リチウムトリフルオロメタンスルホン酸メチド、ヘキサフロオロリン酸リチウムから選択される少なくとも一種を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 請求項1又は2に記載したリチウム二次電池において、上記の正極活物質に、ホウ素化合物とリン化合物とリチウム化合物とマンガン化合物とを、ホウ素とリンとリチウムとマンガンとの原子比(B:P:L i:Mn)が0.01~0.20:0.01~0.10:0.1~2.0:1になるように混合させた混合物を酸素の存在下で熱処理したホウ素とリンとを含有するリチウムーマンガン複合酸化物を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】 請求項1~3の何れか1項に記載したリチウム二次電池において、上記の負極における負極活物質に、リチウムとアルミニウムとの合金を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、正極と、負極と、溶質と溶媒とを含む非水電解液とを備えたリチウム二次電池に係り、上記の正極における正極活物質と非水電解液とが反応するのを抑制し、リチウム二次電池における充放電サイクル特性を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器等の様々な分野において二次電池が用いられており、特に、高出力、高エネルギー密度の新型電池の一つとして、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力のリチウム二次電池が利用されるようになつた。

【0003】ここで、このようなリチウム二次電池においては、その正極における正極活物質として、従来よりリチウムの吸蔵、放出が可能な様々な金属酸化物が使用されており、近年においては、一般に放電電位が高く、安価であるという点から、二酸化マンガン等のマンガン酸化物を正極活物質に使用したリチウム二次電池が検討されている。

【0004】しかし、マンガン酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池を充放電させた場合、正極活物質

であるマンガン酸化物が膨張及び収縮を繰り返して、その結晶構造が壊れてしまい、リチウム二次電池の充放電サイクル特性が悪くなるという問題があった。

【0005】そこで、最近においては、正極活物質にマンガン酸化物を用いたリチウム二次電池の充放電サイクル特性を向上させるため、特開昭63-114064号公報に示されるように、二酸化マンガンとLi₂MnO₃との複合酸化物からなるリチウムーマンガン複合酸化物を正極活物質に使用するようにしたものや、特開平10-235158号公報に示されるように、二酸化マンガンの結晶格子中にリチウムを含有させたリチウム含有二酸化マンガン複合酸化物を正極活物質に使用するようにしたものや、特開平4-237970号公報や特開平9-265984号公報に示されるように、ホウ素を添加したリチウムーマンガン複合酸化物を正極活物質に使用するようにしたもののが提案されている。

【0006】ここで、上記の各公報に示される正極活物質を用いたリチウム二次電池においては、その充放電サイクル特性がある程度改善されたが、依然として、この正極活物質がリチウム二次電池の非水電解液と反応し、これによって充放電サイクル特性が低下するという問題があり、特に、近年のように、電子機器が長く使用されることに伴って、さらに充放電サイクル特性に優れたりチウム二次電池が求められるようになった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、正極と、負極と、溶質と溶媒とを含む非水電解液とを備えたリチウム二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、正極における正極活物質と非水電解液とが反応するのを抑制し、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明におけるリチウム二次電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と、負極と、溶質と溶媒とを含む非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、上記の正極における正極活物質に、ホウ素とリンとを含有するリチウムーマンガン複合酸化物を用いたマンガン酸化物を含む正極活物質を用いるようにしたのである。

【0009】そして、この発明におけるリチウム二次電池のように、ホウ素とリンとを含有するリチウムーマンガン複合酸化物を正極活物質に使用すると、正極活物質に含まれるホウ素及びリンによって充電時に正極活物質におけるリチウムーマンガン複合酸化物が非水電解液と反応するのが抑制され、正極活物質が非水電解液に溶解してリチウム二次電池の内部抵抗が上昇するのが防止されて、リチウム二次電池における充放電サイクル特性が向上すると考えられる。

【0010】また、この発明におけるリチウム二次電池

において、充電時に正極活物質が非水電解液と反応するのをさらに抑制するため、上記の非水電解液の溶質として、請求項2に示すように、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミド、リチウムベンタフルオロエタンスルホン酸イミド、リチウムトリフルオロメタンスルホン酸メチド、ヘキサフルオロリン酸リチウムから選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0011】また、この発明におけるリチウム二次電池においては、上記の非水電解液の溶媒として、一般に使用されている公知の溶媒を用いることができるが、特に、非水電解液と上記の正極活物質とが反応するのを抑制すると共に、非水電解液のイオン伝導率を高めるため、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、アーブチロラクトン及びスルホランから選択される少なくとも一種の有機溶媒と、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びメチルエチルカーボネートから選択される少なくとも一種の有機溶媒とを含む混合溶媒を用いることが好ましい。なお、非水電解液に用いる混合溶媒においては、充電時に上記の正極活物質と非水電解液とが反応するのを適切に抑制するため、上記の2種の有機溶媒をそれぞれ少なくとも10体積%以上含有させたものを用いることが好ましい。

【0012】また、この発明のリチウム二次電池において、正極活物質に使用するホウ素とリンとを含有するリチウムーマンガン複合酸化物を得るにあたっては、請求項3に示すように、ホウ素化合物とリン化合物とリチウム化合物とマンガン化合物とを、ホウ素とリンとリチウムとマンガンとの原子比(B:P:Li:Mn)が0.01~0.20:0.01~0.10:0.1~2.0:1になるように混合した混合物を酸素の存在下で熱処理させるようとする。

【0013】このようにすると、リチウムーマンガン複合酸化物の結晶中に、ホウ素又はホウ素化合物がマンガンに対するホウ素の原子比(B/Mn)が0.01~0.20の範囲で、またリン又はリン化合物がマンガンに対するリンの原子比(P/Mn)が0.01~0.10の範囲で固溶されるようになる。

【0014】ここで、このようにリチウムーマンガン複合酸化物の結晶中に、ホウ素又はホウ素化合物がマンガンに対するホウ素の原子比(B/Mn)が0.01~0.20の範囲で、またリン又はリン化合物がマンガンに対するリンの原子比(P/Mn)が0.01~0.10の範囲で固溶されると、この正極活物質中におけるホウ素やリンによって、充電時に正極活物質におけるリチウムーマンガン複合酸化物が非水電解液と反応するのが十分に抑制されると共に、充放電に作用しないホウ素や

リンの量が多くなりすぎたり、このホウ素やリンがリチウムーマンガン複合酸化物中にうまく固溶されなくなつて正極活物質の結晶構造が不安定になるということもなく、この正極活物質が非水電解液と反応するのが抑制されて、リチウム二次電池における充放電サイクル特性が向上する。

【0015】そして、上記のようにホウ素とリンとを含有するリチウムーマンガン複合酸化物を製造するにあたっては、上記のホウ素化合物として、例えば、酸化ホウ素B₂O₃、ホウ酸H₃BO₃、メタホウ酸HBO₂、メタホウ酸リチウムLiBO₂、4ホウ酸リチウムLi₂B₄O₇等を、上記のリン化合物として、例えば、リン酸H₃PO₄、リン酸リチウムLi₃PO₄等を、上記のリチウム化合物として、例えば、水酸化リチウムLiOH、炭酸リチウムLi₂CO₃、酸化リチウムLi₂O、硝酸リチウムLiNO₃等を、上記のマンガン化合物として、例えば、二酸化マンガンMnO₂、オキシ水酸化マンガンMnOOH等を用いることができる。また、ホウ素とリンとを含有するリチウムーマンガン複合酸化物を得るにあたり、上記のようにリン化合物とマンガン化合物とを別々に加える以外に、リン酸を添加した電解浴から製造されたリン酸を含む二酸化マンガンを使用することも可能である。

【0016】また、上記のようなホウ素化合物とリン化合物とリチウム化合物とマンガン化合物とを熱処理して正極活物質を製造するにあたり、熱処理する温度が150℃よりも低いと、リチウムーマンガン複合酸化物中にホウ素又はホウ素化合物及びリン又はリン化合物が十分に固溶されなくなると共に、二酸化マンガンにおける結晶水を十分に除去することができず、この結晶水がリチウムと反応して、リチウム二次電池の保存性が悪くなる。一方、熱処理する温度が430℃を越えると、二酸化マンガンが分解してマンガンの平均価数が小さくなり、正極活物質の結晶構造が不安定になって、正極活物質が上記の非水電解液と反応し、リチウム二次電池における充放電サイクル特性が低下する。このため、ホウ素化合物とリン化合物とリチウム化合物とマンガン化合物とを熱処理するにあたっては、熱処理する温度を150℃~430℃、好ましくは250℃~430℃、より好ましくは300℃~430℃の範囲にする。

【0017】そして、このようにホウ素化合物とリン化合物とリチウム化合物とマンガン化合物とを熱処理すると、ホウ素又はホウ素化合物及びリン又はリン化合物がリチウムーマンガン複合酸化物の結晶中にうまく固溶され、リチウムーマンガン複合酸化物の結晶構造が変化せず、充放電サイクル特性に優れたLi₂MnO₃とMnO₂とが複合化した結晶構造が維持される。

【0018】また、この発明におけるリチウム二次電池において、負極に用いる負極活物質としては、例えば、50 一般に使用されている金属リチウム、リチウムーアルミ

ニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金等のリチウム合金、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な黒鉛、コクス等の炭素材料等を用いることができ、特に、請求項4に示すように、負極活性質にリチウム-アルミニウム合金を用いると、上記の非水電解液によりこの負極活性質の表面にイオン伝導性を有する被膜が形成され、この被膜により負極活性質が上記の非水電解液と反応するのが抑制され、リチウム二次電池における充放電サイクル特性がさらに向上する。

【0019】

【実施例】以下、この発明に係るリチウム二次電池を実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この発明の実施例におけるリチウム二次電池において、充放電サイクル特性が向上することを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明に係るリチウム二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において、適宜変更して実施することができるものである。

【0020】(実施例1) 実施例1においては、正極1と負極2とを下記のようにして作製すると共に、非水電解液を下記のようにして調製し、図1に示すような扁平なコイン型のリチウム二次電池を作製した。

【0021】[正極の作製] 正極を作製するにあたっては、先ず、水酸化リチウムLiOHと、酸化ホウ素B₂O₃と、マンガンMnに対するリンPの原子比(P/Mn)が0.10になったリン酸を含む二酸化マンガンMnO₂と、リン酸を含んでいない二酸化マンガンMnO₂とを、リチウムとホウ素とリンとマンガンとの原子比(Li:B:P:Mn)が0.56:0.10:0.02:1になるようにして混合し、この混合物を空気中において375°Cで20時間熱処理し、これを粉碎してホウ素とリンとを含有するリチウム-マンガン複合酸化物の粉末からなる正極活性質を得た。

【0022】ここで、上記のようにして得たホウ素とリンとを含有するリチウム-マンガン複合酸化物をX線回折により測定したところ、X線回折パターンにLi₂MnO₃のピークと、本来のピーク位置からやや低角度側にシフトしたMnO₂のピークのみが認められた。なお、このようにX線回折パターンにおけるMnO₂のピークが低角度側にシフトしたのは、MnO₂中にリチウムが固溶したためであると考えられる。

【0023】次いで、上記のようにして得た正極活性質であるホウ素とリンとを含有するリチウム-マンガン複合酸化物の粉末と、導電剤であるカーボンブラック粉末と、結着剤であるポリテトラフルオロエチレンの粉末とを重量比8.5:10:5の割合で混合させ、この混合物からなる正極合剤を円板状に鋳型成形し、これを真空中において250°Cで2時間乾燥させて正極を作製した。

【0024】[負極の作製] 負極を作製するにあたっては、電気化学的に作製したりチウム-アルミニウム合金

を打ち抜いて円板状になった負極を作製した。

【0025】[非水電解液の調製] 非水電解液を調製するにあたっては、プロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジメチルエタン(DME)とを1:1の体積比で混合させた混合溶媒に、溶質としてリチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミドLiN(CF₃SO₂)₂を1mol/1の濃度になるように溶解させて非水電解液を調製した。

【0026】[電池の作製] 電池を作製するにあたって

10 は、図1に示すように、上記のようにして作製した正極1と負極2との間に、上記の非水電解液を含浸させたポリプロピレン製の微多孔膜からなるセパレータ3を介在させ、これらを正極缶4aと負極缶4bとで形成される電池ケース4内に収容させ、ステンレス鋼板(SUS316)からなる正極集電体5を介して正極1を正極缶4aに接続させる一方、ステンレス鋼板(SUS304)からなる負極集電体6を介して負極2を負極缶4bに接続させ、この正極缶4aと負極缶4bとをポリプロピレン製の絶縁パッキン7によって電気的に絶縁させて、直径が24mm、厚さが3mmになった扁平なコイン型のリチウム二次電池を得た。なお、このリチウム二次電池を充電させる前の内部抵抗を測定したところ、約10Ωであった。

【0027】(実施例2~7) これらの実施例においては、上記の実施例1における正極の作製において、ホウ素とリンとを含有するリチウム-マンガン複合酸化物からなる正極活性質を得るにあたり、水酸化リチウムLiOHと、酸化ホウ素B₂O₃と、マンガンMnに対するリンPの原子比(P/Mn)が0.10になったリン酸を含む二酸化マンガンMnO₂と、リン酸を含んでいない二酸化マンガンMnO₂とを混合させる割合を変更させ、リチウムとホウ素とリンとマンガンとの原子比(Li:B:P:Mn)が、下記の表1に示すように、実施例2においては0.515:0.01:0.02:1に、実施例3においては0.535:0.05:0.02:1に、実施例4においては0.585:0.15:0.02:1に、実施例5においては0.61:0.20:0.02:1に、実施例6においては0.555:0.10:0.01:1に、実施例7においては0.60:0.10:0.10:1になるようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、各正極を作製した。

【0028】そして、このようにして作製した各正極を用い、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例2~7の各リチウム二次電池を作製した。

【0029】(比較例1) この比較例においては、上記の実施例1における正極の作製において、正極活性質を得るにあたり、ホウ素化合物とリン酸を含む二酸化マンガンMnO₂とを加えないようにし、水酸化リチウムLiOHと、リン酸を含んでいない二酸化マンガンMnO

とを、リチウムとマンガンとの原子比(Li:Mn)が0.50:1になるように混合し、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして正極を作製した。

【0030】そして、このようにして作製した正極を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例1のリチウム二次電池を作製した。

【0031】(比較例2)この比較例においては、上記の実施例1における正極の作製において、正極活性質を得るにあたり、リン酸を含む二酸化マンガンMnO₂を加えないようにし、水酸化リチウムLiOHと、酸化ホウ素B₂O₃と、リン酸を含んでいない二酸化マンガンMnO₂とを、リチウムとホウ素とマンガンとの原子比(Li:B:Mn)が0.60:0.10:1になるように混合し、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして正極を作製した。

【0032】そして、このようにして作製した正極を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例2のリチウム二次電池を作製した。

【0033】(比較例3)この比較例においては、上記の実施例1における正極の作製において、正極活性質を得るにあたり、ホウ素化合物を加えないようにし、水酸*

*化リチウムLiOHと、マンガンMnに対するリンPの原子比(P/Mn)が0.10になったリン酸を含む二酸化マンガンMnO₂とを、リチウムとリンとマンガンとの原子比(Li:P:Mn)が0.535:0.02:1になるように混合し、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、正極を作製した。

【0034】そして、このようにして作製した正極を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、比較例3のリチウム二次電池を作製した。

【0035】次に、上記のようにして作製した実施例1～7及び比較例1～3の各リチウム二次電池をそれぞれ充電電流10mAで充電終止電圧3.2Vまで充電した後、放電電流10mAで放電終止電圧2.0Vまで放電させ、これを1サイクルとして充放電を繰り返して行ない、各リチウム二次電池における1サイクル目の初期放電容量を求め、各リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表1に示した。

【0036】

【表1】

	Li : B : P : Mn	サイクル数(回)
実施例1	0.56 : 0.10 : 0.02 : 1	65
実施例2	0.515 : 0.01 : 0.02 : 1	60
実施例3	0.535 : 0.05 : 0.02 : 1	62
実施例4	0.585 : 0.15 : 0.02 : 1	62
実施例5	0.61 : 0.20 : 0.02 : 1	60
実施例6	0.555 : 0.10 : 0.01 : 1	60
実施例7	0.60 : 0.10 : 0.10 : 1	60
比較例1	0.50 : 0 : 0 : 1	21
比較例2	0.60 : 0.10 : 0 : 1	55
比較例3	0.535 : 0 : 0.02 : 1	40

【0037】この結果から明らかなように、ホウ素とリンとを含有するリチウム-マンガン複合酸化物を正極活性質に用いた実施例1～7の各リチウム二次電池は、ホウ素とリンとが共に含有されていないリチウム-マンガン複合酸化物を正極活性質に用いた比較例1のリチウム二次電池に比べて、リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数が著しく増加し、またホウ素とリンとの何れか一方だけ含有されたリチウム-マンガン複合酸化物を正極活性質に用いた比較例2、3の各リチウム二次電池に比べても、リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数が増加して、充放電サイクル特性が向上していた。

【0038】(実施例8～11)これらの実施例において

※では、上記の実施例1における非水電解液の調製において使用する溶質の種類のみを変更させ、非水電解液の溶質に、下記の表2に示すように、実施例8においてはリチウムベンタフルオロエタンスルホン酸イミドLiN(C₂F₅SO₂)₂を、実施例9においてはリチウムトリフルオロメタンスルホン酸メチドLiC(CF₃SO₂)₃を、実施例10においてはトリフルオロメタンスルホン酸リチウムLiCF₃SO₃を、実施例11においてはヘキサフルオロリン酸リチウムLiPF₆を使用してそれぞれ非水電解液を調製し、このように調製した非水電解液を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例8～11の各リチウム二次電池を作製した。

【0039】また、上記のようにして作製した実施例8

～11の各リチウム二次電池についても、上記の実施例1～7及び比較例1～3の場合と同様にして、各リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数を求め、その結果を前記の実施例*

* 1の結果と合わせて下記の表2に示した。

【0040】

【表2】

	非水電解液の溶質	サイクル数(回)
実施例 1	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	65
実施例 8	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	62
実施例 9	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	60
実施例 10	LiCF ₃ SO ₃	65
実施例 11	LiPF ₆	60

【0041】この結果から明らかなように、ホウ素とリンとを含有するリチウム-マンガン複合酸化物を正極活性物質に用いた場合において、非水電解液の溶質にLiN(C₂F₅SO₂)₂, LiC(CF₃SO₂)₃, LiCF₃SO₃, LiPF₆を用いた実施例8～11の各リチウム二次電池においても、非水電解液の溶質にLiN(CF₃SO₂)₂を用いた実施例1のリチウム二次電池と同様に、比較例1～3の各リチウム二次電池に比べて、リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数が増加し、充放電サイクル特性が向上していた。

【0042】(実施例12～23)これらの実施例においては、上記の実施例1における非水電解液の調製において使用する溶媒の種類のみを変更させ、非水電解液の溶媒として、下記の表3に示すように、実施例12においてはエチレンカーボネート(EC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)とを、実施例13においてはブチレンカーボネート(BC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)とを、実施例14においてはビニレンカーボネート(VC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)とを、実施例15においてはアーブチロラクトン(ABL)と1,2-ジメトキシエタン(DME)とを、実施例16においてはスルホラン(SL)と1,2-ジメトキシエタン(DME)とを、実施例17においてはプロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジエトキシエ※

※タン(DEE)とを、実施例18においてはプロピレンカーボネート(PC)と1,2-エトキシメトキシエタン(EME)とを、実施例19においてはプロピレンカーボネート(PC)とテトラヒドロフラン(THF)とを、実施例20においてはプロピレンカーボネート(PC)とジオキソラン(DOXL)とを、実施例21においてはプロピレンカーボネート(PC)とジメチルカーボネート(DMC)とを、実施例22においてはプロピレンカーボネート(PC)とジエチルカーボネート(DEC)とを、実施例23においてはプロピレンカーボネート(PC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とを、それぞれ1:1の体積比で混合させた各混合溶媒を使用して各非水電解液を調製した。

【0043】そして、これらの実施例においては、上記のように調製した各非水電解液を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例12～23の各リチウム二次電池を作製した。

【0044】また、このようにして作製した実施例12～23の各リチウム二次電池についても、上記の実施例1～7及び比較例1～3の場合と同様にして、各リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数を求め、これらの結果を前記の実施例1の結果と合わせて下記の表3に示した。

【0045】

【表3】

11

12

	非水電解液の溶媒（体積比）	サイクル数（回）
実施例 1	PC : DME (1 : 1)	65
実施例 12	EC : DME (1 : 1)	63
実施例 13	BC : DME (1 : 1)	61
実施例 14	VC : DME (1 : 1)	64
実施例 15	γ-BL : DME (1 : 1)	64
実施例 16	SL : DME (1 : 1)	63
実施例 17	PC : DEE (1 : 1)	65
実施例 18	PC : EME (1 : 1)	59
実施例 19	PC : THF (1 : 1)	62
実施例 20	PC : DOXL (1 : 1)	61
実施例 21	PC : DMC (1 : 1)	59
実施例 22	PC : DEC (1 : 1)	64
実施例 23	PC : EMC (1 : 1)	62

【0046】この結果から明らかなように、ホウ素とリンとを含有するリチウムーマンガン複合酸化物を正極活物質に用いた場合において、非水電解液の溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びスルホランから選択される少なくとも一種の有機溶媒と、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びメチルエチルカーボネートから選択される少なくとも一種の有機溶媒とを含む混合溶媒を用いた実施例12～23の各リチウム二次電池においても、実施例1のリチウム二次電池と同様に、比較例1～3の各リチウム二次電池に比べて、リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数が増加し、充放電サイクル特性が向上していた。

【0047】(実施例24)この実施例においては、上記の実施例1における正極の作製において、ホウ素とリンとを含有するリチウムーマンガン複合酸化物からなる正極活物質を得るにあたり、上記の実施例1の場合と同様に、水酸化リチウムLiOHと、酸化ホウ素B₂O₃と、リン酸を含む二酸化マンガンMnO₂と、リン酸を含んでいない二酸化マンガンMnO₂とを、リチウムとホウ素とリンとマンガンとの原子比(Li : B : P : Mn)が0.56 : 0.10 : 0.02 : 1になるように混合させ、この混合物を熱処理するにあたり、熱処理する温度を、下記の表4に示すように250°Cにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして正極を作製した。

【0048】そして、このように作製した正極を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例2～50

*4のリチウム二次電池を作製した。

【0049】また、このようにして作製した実施例24のリチウム二次電池についても、上記の実施例1～7及び比較例1～3の場合と同様にして、各リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数を求め、その結果を前記の実施例1の結果と合わせて下記の表4に示した。

【0050】

【表4】

	熱処理温度 (°C)	サイクル数 (回)
実施例 24	250	60
実施例 1	375	65

【0051】この結果から明らかなように、ホウ素とリンとを含有するリチウムーマンガン複合酸化物からなる正極活物質を得るにあたり、水酸化リチウムLiOHと、酸化ホウ素B₂O₃と、リン酸を含む二酸化マンガンMnO₂と、リン酸を含んでいない二酸化マンガンMnO₂とを混合させた混合物を熱処理するにあたり、その熱処理温度を250°Cにした実施例24のリチウム二次電池においても、実施例1のリチウム二次電池と同様に、比較例1～3の各リチウム二次電池に比べて、リチウム二次電池の放電容量が初期放電容量の半分以下に低下するまでのサイクル数が増加し、充放電サイクル特性が向上していた。

【0052】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明におけるリチウム二次電池においては、正極における正極活物質にホウ素とリンとを含有するリチウムーマンガン複合酸化物を用いるようにしたため、この正極活物質が充電時に非水電解液とが反応するのが抑制されるようになつ

13

た。

【0053】この結果、この発明におけるリチウム二次電池においては、正極物質に用いたホウ素とリンとを含有するリチウム-マンガン複合酸化物が非水電解液に溶解してリチウム二次電池の内部抵抗が上昇するのが防止され、リチウム二次電池の充放電サイクル特性が向上した。

14

【図面の簡単な説明】

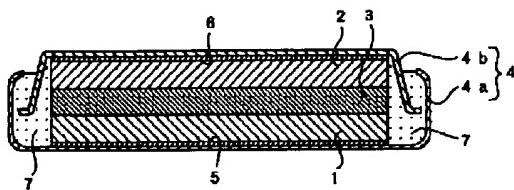
【図1】この発明の実施例及び比較例において作製したリチウム二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

【符号の説明】

1 正極

2 負極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA04 BB02 BB05 BB13 BD03

5H014 AA02 BB06 EE05 EE10 HH01
5H029 AJ05 AK03 AL12 AM03 AM05

(72)発明者 西口 信博

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

AM06 DJ06 DJ09 EJ03 EJ07
EJ11 HJ02

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the lithium secondary battery equipped with the nonaqueous electrolyte containing a positive electrode, a negative electrode, and a solute and a solvent, controls that the above-mentioned positive active material and the nonaqueous electrolyte in a positive electrode react, and has the description at the point it was made to raise the charge-and-discharge cycle property in a lithium secondary battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the rechargeable battery is used in various fields, such as electronic equipment, and the lithium secondary battery using oxidization of a lithium and reduction of high electromotive force came to be especially used as one of the new style cells of high power and a high energy consistency.

[0003] In such a lithium secondary battery, the occlusion of a lithium and various metallic oxides which can be emitted are used from before as positive active material in the positive electrode here, in recent years, generally discharge potential is high and the lithium secondary battery which used manganic acid ghosts, such as a manganese dioxide, for positive active material is examined from the point of being cheap.

[0004] However, when the charge and discharge of the lithium secondary battery which used the manganic acid ghost for positive active material were carried out, the manganic acid ghost which is positive active material repeated expansion and contraction, the crystal structure broke, and there was a problem that the charge-and-discharge cycle property of a lithium secondary battery worsened.

[0005] Then, in order to raise the charge-and-discharge cycle property of a lithium secondary battery of having used the manganic acid ghost for positive active material, in recently, As shown in JP,63-114064,A, they are a manganese dioxide and Li₂MnO₃. What [used the lithium-manganese multiple oxide which consists of a multiple oxide for positive active material] What [used the lithium content manganese-dioxide multiple oxide which made the lithium contain in the crystal lattice of a manganese dioxide for positive active material as shown in JP,1-235158,A] As shown in JP,4-237970,A or JP,9-265984,A, what used the lithium-manganese multiple oxide which added boron for positive active material is proposed.

[0006] The lithium secondary battery which was further excellent in the charge-and-discharge cycle property in connection with there being a problem that this positive active material still reacts with the nonaqueous electrolyte of a lithium secondary battery although that charge-and-discharge cycle property has been improved to some extent in the lithium secondary battery using the positive active material shown in above each official report here, and a charge-and-discharge cycle property falls by this, and electronic equipment being used for a long time especially like recent years came to be called for.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it a technical problem to solve the above problems in the lithium secondary battery equipped with the nonaqueous electrolyte containing a

positive electrode, a negative electrode, and a solute and a solvent, controls that the positive active material and nonaqueous electrolyte in a positive electrode react, and makes it a technical problem to obtain the lithium secondary battery excellent in the charge-and-discharge cycle property.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In the lithium secondary battery in this invention, in order to solve the above technical problems, in the lithium secondary battery equipped with the nonaqueous electrolyte containing a positive electrode, a negative electrode, and a solute and a solvent, the positive active material which contains the manganic acid ghost using the lithium-manganese multiple oxide containing boron and Lynn in the positive active material in the above-mentioned positive electrode was used.

[0009] And if the lithium-manganese multiple oxide containing boron and Lynn is used for positive active material like the lithium secondary battery in this invention, it will be prevented that it is controlled by the boron and Lynn which are included in positive active material at the time of charge that the lithium-manganese multiple oxide in positive active material reacts with nonaqueous electrolyte, positive active material dissolves in nonaqueous electrolyte, and the internal resistance of a lithium secondary battery rises, and it will be considered that the charge-and-discharge cycle property in a lithium secondary battery improves.

[0010] Moreover, in the lithium secondary battery in this invention, in order to control further that positive active material reacts with nonaqueous electrolyte at the time of charge, as it is shown in claim 2 as a solute of the above-mentioned nonaqueous electrolyte, the thing which is chosen from a trifluoro methansulfonic acid lithium, lithium trifluoromethane sulfonic-acid imide, lithium pentafluoro ethane-sulfonic-acid imide, lithium trifluoromethane sulfonic-acid methide, and a hexa FUROORORIN acid lithium and which use a kind at least is desirable.

[0011] Moreover, although the well-known solvent currently generally used can be used as a solvent of the above-mentioned nonaqueous electrolyte in the lithium secondary battery in this invention While controlling that nonaqueous electrolyte and the above-mentioned positive active material react especially At least a kind of organic solvent chosen from ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, gamma-butyrolactone, and a sulfolane in order to raise the ionic conductivity of nonaqueous electrolyte, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, 1, 2-ethoxy methoxyethane, It is desirable to use the mixed solvent which contains at least a kind of organic solvent chosen from a tetrahydrofuran, dioxolane, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and methylethyl carbonate. In addition, in the mixed solvent used for nonaqueous electrolyte, in order to control appropriately that above-mentioned positive active material and nonaqueous electrolyte react at the time of charge, it is desirable to use the thing which made two sorts of above-mentioned organic solvents contain more than 10 volume % at least, respectively.

[0012] Moreover, it is made to make the mixture which mixed a boron compound, phosphorus compounds, the lithium compound, and the manganese compound so that the atomic ratio (B-Li:Mn) of boron, Lynn, a lithium, and manganese might be set to 0.01 to 0.20:0.01 to 0.10:0.1 to 2.0:1 heat-treat under existence of oxygen in the lithium secondary battery of this invention, as shown in claim 3 in obtaining the lithium-manganese multiple oxide containing the boron used for positive active material, and Lynn.

[0013] If it does in this way, during the crystal of a lithium-manganese multiple oxide, the range of the atomic ratio (B/Mn) of boron or boron [as opposed to manganese in a boron compound] will be 0.01-0.20, and the atomic ratio (P/Mn) of Lynn or Lynn [as opposed to manganese in phosphorus compounds] will come to dissolve in 0.01-0.10.

[0014] The atomic ratio (B/Mn) of boron or boron [as opposed to manganese in a boron compound] during the crystal of a lithium-manganese multiple oxide in this way here in 0.01-0.20 If the atomic ratio (P/Mn) of Lynn or Lynn [as opposed to manganese in phosphorus compounds] dissolves in 0.01-0.10, by moreover, boron and Lynn in this positive active material While it is fully controlled that the lithium-manganese multiple oxide in positive active material reacts with nonaqueous electrolyte at the time of charge This boron or Lynn are not nice in a lithium-manganese multiple oxide in the boron which does not act on charge and discharge, and the amount of Lynn increasing too much, do not stop dissolving,

and the crystal structure of positive active material does not necessarily become unstable. It is controlled that this positive active material reacts with nonaqueous electrolyte, and the charge-and-discharge cycle property in a lithium secondary battery improves.

[0015] And in manufacturing the lithium-manganese multiple oxide which contains boron and Lynn as mentioned above as the above-mentioned boron compound -- boron oxide B-2 O₃, boric-acid H₃ BO₃, metaboric acid HBO₂, the metaboric acid lithium LiBO₂, and 4 lithium-borate Li₂ B₄ O₇ etc. -- as the above-mentioned phosphorus compounds [for example,] for example, phosphoric-acid H₃ PO₄ and phosphoric-acid lithium Li₃ PO₄ etc. -- as the above-mentioned lithium compound For example, lithium-hydroxide LiOH, lithium-carbonate Li₂ CO₃, lithium oxide Li₂ O, and lithium nitrate LiNO₃ grade can be used for a manganese dioxide MnO₂, oxy-manganese hydroxide MnOOH, etc. as the above-mentioned manganese compound. Moreover, in obtaining the lithium-manganese multiple oxide containing boron and Lynn, it is also possible to use the manganese dioxide containing the phosphoric acid manufactured from the electrolytic bath which added the phosphoric acid besides adding phosphorus compounds and a manganese compound separately as mentioned above.

[0016] Moreover, if the temperature to heat-treat is lower than 150 degrees C in heat-treating above boron compounds and phosphorus compounds, a lithium compound, and a manganese compound, and manufacturing positive active material, while boron or a boron compound and Lynn, or phosphorus compounds stops fully dissolving in a lithium-manganese multiple oxide, water of crystallization in a manganese dioxide cannot fully be removed, but this water of crystallization reacts with a lithium, and the shelf life of a lithium secondary battery worsens. On the other hand, if the temperature to heat-treat exceeds 430 degrees C, a manganese dioxide will decompose, the average valence of manganese will become small, the crystal structure of positive active material will become unstable, positive active material will react with the above-mentioned nonaqueous electrolyte, and the charge-and-discharge cycle property in a lithium secondary battery will fall. For this reason, in heat-treating a boron compound, phosphorus compounds, a lithium compound, and a manganese compound, 150 degrees C - 430 degrees C of 250 degrees C - 430 degrees C of temperature to heat-treat are more preferably made into the range of 300 degrees C - 430 degrees C.

[0017] And Li₂ MnO₃ which boron or a boron compound and Lynn, or phosphorus compounds dissolved well during the crystal of a lithium-manganese multiple oxide, and the crystal structure of a lithium-manganese multiple oxide did not change, but was excellent in the charge-and-discharge cycle property when a boron compound, phosphorus compounds, the lithium compound, and the manganese compound were heat-treated in this way MnO₂ The compound-ized crystal structure is maintained.

[0018] moreover, in the lithium secondary battery in this invention, as a negative-electrode active material used for a negative electrode For example, lithium alloys, such as a metal lithium currently generally used, a lithium-aluminium alloy, a lithium-lead alloy, and a lithium-tin alloy, As carbon materials, such as occlusion of a lithium ion, a graphite which can be emitted, and corks, etc. can be used and it is especially shown in claim 4 If a lithium-aluminium alloy is used for a negative-electrode active material, the coat which has ion conductivity on the front face of this negative-electrode active material by the above-mentioned nonaqueous electrolyte will be formed. It is controlled that a negative-electrode active material reacts with the above-mentioned nonaqueous electrolyte with this coat, and the charge-and-discharge cycle property in a lithium secondary battery improves further.

[0019]

[Example] While giving an example and explaining the lithium secondary battery concerning this invention concretely hereafter, in the lithium secondary battery in the example of this invention, the example of a comparison is given and it is shown clearly that a charge-and-discharge cycle property improves. In addition, the lithium secondary battery concerning this invention is not limited to what was shown in the following example, in the range which does not change that summary, can be changed suitably and can be carried out.

[0020] (Example 1) In the example 1, while producing the positive electrode 1 and the negative electrode 2 as follows, nonaqueous electrolyte was prepared as follows and the lithium secondary battery of a flat coin mold as shown in drawing 1 was produced.

[0021] In producing [production of positive electrode] positive electrode lithium-hydroxide LiOH and boron oxide B-2 O₃ Manganese dioxide MnO₂ containing the phosphoric acid with which the atomic ratio (P/Mn) of Lynn P to Manganese Mn was set to 0.10 [first,] Manganese dioxide MnO₂ which does not contain the phosphoric acid As the atomic ratio (Li:B:Mn) of a lithium, boron, Lynn, and manganese is set to 0.56:0.10:0.02:1, it is mixed. This mixture was heat-treated at 375 degrees C in air for 20 hours, and the positive active material which consists of powder of the lithium-manganese multiple oxide which grinds this and contains boron and Lynn was obtained.

[0022] When the lithium-manganese multiple oxide which contains the boron obtained as mentioned above and Lynn here was measured according to the X diffraction, it is Li₂MnO₃ to an X diffraction pattern. A peak and MnO₂ shifted a little from the original peak location to the low include-angle side Only the peak was accepted. In addition, MnO [in / in this way / an X diffraction pattern]2 It is MnO₂ that the peak shifted to the low include-angle side. It is thought that it is because the lithium dissolved to inside.

[0023] subsequently, the positive electrode which the weight ratio 85:10:5 comes out comparatively, is made to mix the powder of the lithium-manganese multiple oxide containing the boron which is the positive active material obtained as mentioned above, and Lynn, the carbon black powder which is an electric conduction agent, and the powder of the polytetrafluoroethylene which is a binder, and consists of this mixture -- mold shaping of the mixture was carried out disc-like, this was dried at 250 degrees C in the vacuum for 2 hours, and the positive electrode was produced.

[0024] In producing [production of negative electrode] negative electrode, the negative electrode which pierced the lithium-aluminium alloy produced electrochemically and became disc-like was produced.

[0025] It is lithium trifluoromethane sulfonic-acid imide LiN(CF₃SO₂)₂ as a solute to the mixed solvent with which propylene carbonate (PC) and 1 and 2-JMETOSHI ethane (DME) were mixed by the volume ratio of 1:1 in preparing [preparation of nonaqueous electrolyte] nonaqueous electrolyte. It was made to dissolve so that it may become the concentration of one mol/l., and nonaqueous electrolyte was prepared.

[0026] In producing [production of cell] cell As shown in drawing 1, between the positive electrodes 1 and negative electrodes 2 which were produced as mentioned above The separator 3 which consists of fine porosity film made from polypropylene into which the above-mentioned nonaqueous electrolyte was infiltrated is made to intervene. These are made to hold in the cell case 4 formed by positive-electrode can 4a and negative-electrode can 4b. While connecting a positive electrode 1 to positive-electrode can 4a through the positive-electrode charge collector 5 which consists of a stainless steel plate (SUS316) A negative electrode 2 is connected to negative-electrode can 4b through the negative-electrode charge collector 6 which consists of a stainless steel plate (SUS304). This positive-electrode can 4a and negative-electrode can 4b were electrically insulated with the insulating packing 7 made from polypropylene, and the lithium secondary battery of the flat coin mold with which the diameter was set to 24mm and thickness was set to 3mm was obtained. In addition, when the internal resistance before making this lithium secondary battery charge was measured, it was about 10ohms.

[0027] In these examples (Examples 2-7) In obtaining the positive active material which consists of a lithium-manganese multiple oxide containing boron and Lynn in production of the positive electrode in the above-mentioned example 1 Lithium-hydroxide LiOH, boron oxide B-2 O₃ Manganese dioxide MnO₂ containing the phosphoric acid with which the atomic ratio (P/Mn) of Lynn P to Manganese Mn was set to 0.10 Manganese dioxide MnO₂ which does not contain the phosphoric acid Make the rate to mix change, and as shown in the following table 1, the atomic ratio (Li:B:Mn) of a lithium, boron, Lynn, and manganese In an example 2, it sets in the example 3 0.515:0.01:0.02:1. To 0.535:0.05:0.02:1 In an example 4, it sets in the example 5 0.585:0.15:0.02:1. To 0.61:0.20:0.02:1 In the example 6, to 0.555:0.10:0.01:1, it is made to be set to 0.60:0.10:0.10:1 in an example 7, and each positive electrode was produced like the case of the above-mentioned example 1 except it.

[0028] And each lithium secondary battery of examples 2-7 was produced like the case of the above-mentioned example 1 using each positive electrode which carried out in this way and was produced except it.

[0029] In production of a positive electrode [in / on this example of a comparison, and / the above-mentioned example 1] (Example 1 of a comparison) Manganese dioxide MnO₂ which contains a boron compound and a phosphoric acid in obtaining positive active material It is made not to add. Lithium-hydroxide LiOH, Manganese dioxide MnO₂ which does not contain the phosphoric acid It mixed so that the atomic ratio (Li:Mn) of a lithium and manganese might be set to 0.50:1, and the positive electrode was produced like the case of the above-mentioned example 1 except it.

[0030] And the lithium secondary battery of the example 1 of a comparison was produced like the case of the above-mentioned example 1 except using the positive electrode which carried out in this way and was produced.

[0031] In production of a positive electrode [in / on this example of a comparison, and / the above-mentioned example 1] (Example 2 of a comparison) Manganese dioxide MnO₂ which contains a phosphoric acid in obtaining positive active material It is made not to add. Lithium-hydroxide LiOH, Boron oxide B-2 O₃ Manganese-dioxide MnO₂ </SUB> which does not contain the phosphoric acid It mixed so that the atomic ratio (Li:B:Mn) of a lithium, boron, and manganese might be set to 0.60:0.10:1, and the positive electrode was produced like the case of the above-mentioned example 1 except it.

[0032] And the lithium secondary battery of the example 2 of a comparison was produced like the case of the above-mentioned example 1 except using the positive electrode which carried out in this way and was produced.

[0033] In production of a positive electrode [in / on this example of a comparison, and / the above-mentioned example 1] (Example 3 of a comparison) In obtaining positive active material, it is made not to add a boron compound. Lithium-hydroxide LiOH, manganese dioxide MnO₂ containing the phosphoric acid with which the atomic ratio (P/Mn) of Lynn P to Manganese Mn was set to 0.10 It mixed so that the atomic ratio (Li-Lynn:Mn) of a lithium, Lynn, and manganese might be set to 0.535:0.02:1, and the positive electrode was produced like the case of the above-mentioned example 1 except it.

[0034] And the lithium secondary battery of the example 3 of a comparison was produced like the case of the above-mentioned example 1 except using the positive electrode which carried out in this way and was produced.

[0035] Next, after charging each lithium secondary battery of the examples 1-7 produced as mentioned above and the examples 1-3 of a comparison to charge termination electrical-potential-difference 3.2V by 10mA of charging currents, respectively, It carries out by making it discharge to discharge-final-voltage 2.0V by 10mA of discharge currents, and repeating charge and discharge by making this into 1 cycle. The initial discharge capacity of 1 cycle eye in each lithium secondary battery was calculated, it asked for the number of cycles until the discharge capacity of each lithium secondary battery falls below to one half of initial discharge capacity, and the result was shown in the following table 1.

[0036]

[Table 1]

	L i : B : P : Mn	サイクル数(回)
実施例1	0. 5 6 : 0. 1 0 : 0. 0 2 : 1	6 5
実施例2	0. 5 1 5 : 0. 0 1 : 0. 0 2 : 1	6 0
実施例3	0. 5 3 5 : 0. 0 5 : 0. 0 2 : 1	6 2
実施例4	0. 5 8 5 : 0. 1 5 : 0. 0 2 : 1	6 2
実施例5	0. 6 1 : 0. 2 0 : 0. 0 2 : 1	6 0
実施例6	0. 5 5 5 : 0. 1 0 : 0. 0 1 : 1	6 0
実施例7	0. 6 0 : 0. 1 0 : 0. 1 0 : 1	6 0
比較例1	0. 5 0 : 0 : 0 : 1	2 1
比較例2	0. 6 0 : 0. 1 0 : 0 : 1	5 5
比較例3	0. 5 3 5 : 0 : 0. 0 2 : 1	4 0

[0037] Each lithium secondary battery of the examples 1-7 which used the lithium-manganese multiple oxide containing boron and Lynn for positive active material so that clearly from this result It compares with the lithium secondary battery of the example 1 of a comparison which used for positive active material the lithium-manganese multiple oxide which neither boron nor Lynn contains. The number of cycles until the discharge capacity of a lithium secondary battery falls below to one half of initial discharge capacity increases remarkably. Moreover, even if compared with each lithium secondary battery of the examples 2 and 3 of a comparison which used the lithium-manganese multiple oxide only containing either of boron and Lynn for positive active material The number of cycles until the discharge capacity of a lithium secondary battery falls below to one half of initial discharge capacity increased, and the charge-and-discharge cycle property was improving.

[0038] In these examples (Examples 8-11) As only the class of solute used in preparation of the nonaqueous electrolyte in the above-mentioned example 1 is made to change and it is shown in the following table 2 at the solute of nonaqueous electrolyte an example 8 -- setting -- lithium pentafluoro ethane-sulfonic-acid imide LiN(C₂F₅SO₂)₂ an example 9 -- setting -- lithium trifluoromethane sulfonic-acid methide LiC(CF₃SO₂)₃ an example 10 -- setting -- trifluoro methansulfonic acid lithium LiCF₃SO₃ It sets in the example 11 and is the hexa fluorophosphoric acid lithium LiPF₆. Each lithium secondary battery of examples 8-11 was produced like the case of the above-mentioned example 1 except using the nonaqueous electrolyte which used it, prepared nonaqueous electrolyte, respectively and was prepared in this way.

[0039] Moreover, also about each lithium secondary battery of the examples 8-11 produced as mentioned above, like the case of the above-mentioned examples 1-7 and the examples 1-3 of a comparison, it asked for the number of cycles until the discharge capacity of each lithium secondary battery falls below to one half of initial discharge capacity, and the result was shown in the following table 2 together with the result of the aforementioned example 1.

[0040]

[Table 2]

	非水電解液の溶質	サイクル数(回)
実施例 1	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	65
実施例 8	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	62
実施例 9	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	60
実施例 10	LiCF ₃ SO ₃	65
実施例 11	LiPF ₆	60

[0041] [when the lithium-manganese multiple oxide containing boron and Lynn is used for positive active material so that clearly from this result] Also in each lithium secondary battery of the examples 8-11 which used LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiC(CF₃SO₂)₃, LiCF₃SO₃, and LiPF₆ for the solute of nonaqueous electrolyte It is LiN(CF₃SO₂)₂ to the solute of nonaqueous electrolyte. Like the used lithium secondary battery of an example 1 Compared with each lithium secondary battery of the examples 1-3 of a comparison, the number of cycles until the discharge capacity of a lithium secondary battery falls below to one half of initial discharge capacity increased, and the charge-and-discharge cycle property was improving.

[0042] In these examples (Examples 12-23) As only the class of solvent used in preparation of the nonaqueous electrolyte in the above-mentioned example 1 is made to change and it is shown in the following table 3 as a solvent of nonaqueous electrolyte In an example 12 ethylene carbonate (EC) and 1 and 2-dimethoxyethane (DME) In an example 13 butylene carbonate (BC) and 1 and 2-dimethoxyethane (DME) In an example 14 vinylene carbonate (VC) and 1 and 2-dimethoxyethane (DME) In an example 15 gamma-butyrolactone (gamma-BL) and 1 and 2-dimethoxyethane (DME) In an example 16 a sulfolane (SL) and 1 and 2-dimethoxyethane (DME) In an example 17 propylene carbonate (PC) and 1 and 2-diethoxy ethane (DEE) In an example 18 propylene carbonate (PC) and 1 and 2-ethoxy methoxyethane (EME) In an example 19 propylene carbonate (PC) and a tetrahydrofuran (THF) In an example 20 propylene carbonate (PC) and dioxolane (DOXL) In an example 21 propylene carbonate (PC) and dimethyl carbonate (DMC) In an example 22 propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC) Each nonaqueous electrolyte was prepared using each mixed solvent with which propylene carbonate (PC) and ethyl methyl carbonate (EMC) were mixed by the volume ratio of 1:1 in the example 23, respectively.

[0043] And in these examples, each lithium secondary battery of examples 12-23 was produced like the case of the above-mentioned example 1 except using each nonaqueous electrolyte prepared as mentioned above.

[0044] Moreover, also about each lithium secondary battery of the examples 12-23 which carried out in this way and were produced, like the case of the above-mentioned examples 1-7 and the examples 1-3 of a comparison, it asked for the number of cycles until the discharge capacity of each lithium secondary battery falls below to one half of initial discharge capacity, and these results were shown in the following table 3 together with the result of the aforementioned example 1.

[0045]

[Table 3]

	非水電解液の溶媒（体積比）	サイクル数（回）
実施例 1	PC : DME (1 : 1)	6 5
実施例 12	EC : DME (1 : 1)	6 3
実施例 13	BC : DME (1 : 1)	6 1
実施例 14	VC : DME (1 : 1)	6 4
実施例 15	r-BL : DME (1 : 1)	6 4
実施例 16	SL : DME (1 : 1)	6 3
実施例 17	PC : DEE (1 : 1)	6 5
実施例 18	PC : EME (1 : 1)	5 9
実施例 19	PC : THF (1 : 1)	6 2
実施例 20	PC : DOXL (1 : 1)	6 1
実施例 21	PC : DMC (1 : 1)	5 9
実施例 22	PC : DEC (1 : 1)	6 4
実施例 23	PC : EMC (1 : 1)	6 2

[0046] [when the lithium-manganese multiple oxide containing boron and Lynn is used for positive active material so that clearly from this result] At least a kind of organic solvent chosen from ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, gamma-butyrolactone, and a sulfolane as a solvent of nonaqueous electrolyte, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, 1, 2-ethoxy methoxyethane, Also in each lithium secondary battery of examples 12-23 using the mixed solvent which contains at least a kind of organic solvent chosen from a tetrahydrofuran, dioxolane, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and methylethyl carbonate Compared with each lithium secondary battery of the examples 1-3 of a comparison, the number of cycles until the discharge capacity of a lithium secondary battery falls below to one half of initial discharge capacity increased like the lithium secondary battery of an example 1, and the charge-and-discharge cycle property was improving.

[0047] In production of a positive electrode [in / on this example and / the above-mentioned example 1] (Example 24) In obtaining the positive active material which consists of a lithium-manganese multiple oxide containing boron and Lynn like the case of the above-mentioned example 1 Lithium-hydroxide LiOH, boron oxide B-2 O₃ Manganese dioxide MnO₂ containing the phosphoric acid with which the atomic ratio (P/Mn) of Lynn P to Manganese Mn was set to 0.10 Manganese dioxide MnO₂ which does not contain the phosphoric acid It is made to mix so that the atomic ratio (Li:B:Mn) of a lithium, boron, Lynn, and manganese may be set to 0.56:0.10:0.02:1. In heat-treating this mixture, temperature to heat-treat was made into 250 degrees C as shown in the following table 4, and the positive electrode was produced like the case of the above-mentioned example 1 except it.

[0048] And the lithium secondary battery of an example 24 was produced like the case of the above-mentioned example 1 except using the positive electrode produced in this way.

[0049] Moreover, also about the lithium secondary battery of the example 24 which carried out in this way and was produced, like the case of the above-mentioned examples 1-7 and the examples 1-3 of a comparison, it asked for the number of cycles until the discharge capacity of each lithium secondary battery falls below to one half of initial discharge capacity, and the result was shown in the following table 4 together with the result of the aforementioned example 1.

[0050]

[Table 4]

	熱処理温度 (°C)	サイクル数 (回)
実施例 24	250	60
実施例 1	375	65

[0051] In obtaining the positive active material which consists of a lithium-manganese multiple oxide containing boron and Lynn so that clearly from this result Lithium-hydroxide LiOH, boron oxide B-2 O₃ Manganese dioxide MnO₂ containing a phosphoric acid Manganese dioxide MnO₂ which does not contain the phosphoric acid Also in the lithium secondary battery of the example 24 which made the heat treatment temperature 250 degrees C in heat-treating the mixed mixture Compared with each lithium secondary battery of the examples 1-3 of a comparison, the number of cycles until the discharge capacity of a lithium secondary battery falls below to one half of initial discharge capacity increased like the lithium secondary battery of an example 1, and the charge-and-discharge cycle property was improving.

[0052]

[Effect of the Invention] Since the lithium-manganese multiple oxide containing boron and Lynn was used for the positive active material in a positive electrode in the lithium secondary battery in this invention as explained in full detail above, it came to be controlled that nonaqueous electrolyte reacts [this positive active material] at the time of charge.

[0053] Consequently, in the lithium secondary battery in this invention, it was prevented that the lithium-manganese multiple oxide containing the boron used for positive active material and Lynn dissolves in nonaqueous electrolyte, and the internal resistance of a lithium secondary battery rises, and the charge-and-discharge cycle property of a lithium secondary battery improved.

[Translation done.]